

PAT-NO: JP363236797A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63236797 A

TITLE: ORIENTATING PEROVSKITE-TYPE COMPOUND LAMINATED FILM

PUBN-DATE: October 3, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEDA, TAKESHI

TSUCHIYA, SOJI

MACHIDA, IKUHIKO

SEKIDO, SATOSHI

INT-CL (IPC): C30B029/24, C23C014/08, C23C014/34, C30B023/08

US-CL-CURRENT: 204/192.11, 427/255.24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled inexpensive laminated film having excellent orientation and high performance and useful in piezoelectric element, pyroelectric heat detection element, light modulation element, etc., by providing a perovskite type compound ABO_3 film through a specific electroconductive thin film on an unorientative substrate.

CONSTITUTION: An electroconductive thin film composed of composition expressed by the formula $(\text{O}_{0.8}\text{Me}_{0.2})_{1-x-y}\text{O}_{0.5}\text{Me}_{0.5}$ ($0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 0.5$; $0.1 \leq x+y \leq 0.8$; $0 \leq \delta \leq 0.5$; Me is Mn, Fe or Co) having a perovskite-type structure having (100) or (110) crystal axis orientation direction and oriented in crystal axis is formed on an unorientative substrate such as glass having no orientation in crystal axis by a sputtering method and a perovskite type compound ABO_3 film which is a ferroelectric substance containing at least one kind of Pb, Ba and La at A site and Ti and/or Zr at B site is grown on the electroconductive thin film having excellent orientation by a sputtering method to provide the titled laminated film.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PURPOSE: To obtain the titled inexpensive laminated film having excellent orientation and high performance and useful in piezoelectric element, pyroelectric heat detection element, light modulation element, etc., by providing a perovskite type compound ABO_3 film through a specific electroconductive thin film on an unorientative substrate.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-236797

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月3日

C 30 B 29/24

8518-4G

C 23 C 14/08

6926-4K

C 30 B 14/34

8520-4K

C 30 B 23/08

Z-8518-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 配向性ペロブスカイト型化合物積層膜

⑯ 特 願 昭62-72432

⑰ 出 願 昭62(1987)3月26日

⑱ 発 明 者 竹 田 武 司 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑲ 発 明 者 土 屋 宗 次 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑳ 発 明 者 町 田 育 彦 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

㉑ 発 明 者 関 戸 聡 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

㉒ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

㉓ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

カイト型化合物積層膜。

1. 発明の名称

配向性ペロブスカイト型化合物積層膜

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

2. 特許請求の範囲

1) 結晶軸の配向性を有さない基板上に、結晶軸が配向した化学式 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ で、 $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq x+y \leq 0.8$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ であり、Me が Mn、Fe、Co のうちから選ばれた少なくとも1種である組成範囲にある導電性薄膜を介して、ペロブスカイト型化合物 ABO_3 膜を設けたことを特徴とする配向性ペロブスカイト型化合物積層膜。

本発明は電子デバイス分野に用いられる電子材料に関するものであり、特に、結晶軸に配向性を有する配向性ペロブスカイト型化合物積層膜に関するものである。

従来の技術

ペロブスカイト型化合物の薄膜の研究は、 PbTiO_3 、系薄膜の焦電形熱検出素子や、PLZT系薄膜の光変調素子や、 BaTiO_3 系薄膜のコンデンサ素子に代表される様に近年活発に行なわれている。これらの薄膜素子ではすぐれた特性を得るために薄膜の結晶軸を配向させる事が必要であり、そのために MgO などの単結晶を基板にし、その上にペロブスカイト型化合物をエピタキシャル成長させる手法が用いられている。

発明が解決しようとする問題点

2) $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ の結晶軸配向方向が $\langle 100 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配向性ペロブスカイト型化合物積層膜。

しかしながら、この様に単結晶基板上にスパッタリング法などで生成されたペロブスカイト型化

3) ペロブスカイト型化合物 ABO_3 膜がAサイトに Pb と Ba と La の少なくとも1種、Bサイトに Ti と Zr の少なくとも1種を含んだことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配向性ペロブス

合物薄膜はすぐれた配向性を示すが、たとえば、焦電形熱検出素子の様に信号検出用の電極をMgOとPbTiO₃薄膜の間に設ける事が必要であり、このためにPbTiO₃薄膜の配向性が低下し、また、単結晶基板を用いるために高価になるという問題があった。

本発明の目的は、これらの問題を解決するもので、配向性のすぐれたペロブスカイト型化合物積層膜を提供する事にある。

問題点を解決するための手段

本発明による配向性ペロブスカイト型化合物積層膜は上記目的を達成するもので、その技術的手段は、結晶軸に配向性を有さないガラスなどの基板上に、結晶軸が配向したペロブスカイト構造を有する化学式 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ で、 $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq x+y \leq 0.8$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ であり、MeがMn、Fe、Coのうちから選ばれた少なくとも1種である組成範囲にある導電性薄膜を設け、前記導電性の配向膜上にペロブスカイト型化合物ABO₃膜を成長せしめたことにある。

方晶のペロブスカイトPbTiO₃ ($a=3.904 \text{ \AA}$ 、 $c=4.15 \text{ \AA}$)の薄膜を立方晶のMgO ($a=4.203 \text{ \AA}$)単結晶基板上にスパッタリング法で作成した場合、C軸がMgO基板に垂直に並んだ配向膜がエピタキシャル成長する事が知られている。この場合の格子定数のミスフィットは7.1%である。これに対し、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ では基板として結晶軸に配向性のない非晶質の石英ガラスや多結晶基板を用いた場合にも極めて配向性の良い薄膜が得られ、これを基板としてPbTiO₃やPLZTやBaTiO₃などのペロブスカイト化合物をエピタキシャル成長せしめる事により、配向性がすぐれた安価な薄膜を得る事が可能となる。

本発明で使用する $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ 導電性薄膜の第2の特徴は、その固有抵抗値 ρ が低く、それ自身が電極として作用する点にある。たとえば、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ では $\rho \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られる。 ρ は x 、 y の値やMeの種類で大巾に変化するが実用的には $\rho < 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ が望ましく、 $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq x+y \leq 0.8$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$

作用

本発明は上記構成からなり、結晶軸に配向性のない基板上にも、導電性薄膜を介して極めて配向性の良いペロブスカイト型化合物膜を得ることができる。

導電性薄膜はペロブスカイト構造を有し、その結晶軸の配向方向としては $\langle 100 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle$ 方向が好ましい。

ペロブスカイト化合物膜としては、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ との格子定数のミスフィットが±15%以内のものが望ましく、特に、薄膜素子としての機能を考慮した場合、ペロブスカイト型化合物ABO₃のAサイトにPbとBaとLaの少なくとも1種、BサイトにTiとZrの少なくとも1種を含んだ強誘電体が望ましい。

また本発明で使用する $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ 導電性薄膜の第1の特徴は、その配向性の良さである。一般に、配向性の良好なペロブスカイト型化合物薄膜を得るには、基板に製膜したい材料と格子定数の近い単結晶が使用される。たとえば正

でMeがMn、Fe、Coのうちから選ばれた少なくとも1種である組成である事が望ましい。 δ (酸素欠損量)の制御はスパッタリング時の雰囲気、基板温度で制御する事が可能である。

$\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{CoO}_{3-\delta}$ は立方格子もしくは立方格子からわずかにずれた菱面体格子で形成される。たとえば、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ は $a=3.861 \text{ \AA}$ を有する立方晶でありPbTiO₃のa軸(3.904 Å)やBaTiO₃のa軸(3.989 Å)に極めて近くミスフィットは数%以内である。 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ 上に製膜されるペロブスカイト化合物としては、PbTiO₃やBaTiO₃の他に $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ 、(PLZT)やBaMoO₃、BaZrO₃、SrMoO₃、LaAlO₃、LaTiO₃、SrTiO₃などが挙げられるが、実用的には強誘電性を示す前3者が望ましい。

実施例

以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

$\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ 薄膜および $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ 上にエピタキシャル成長せしめられるペロブスカイト型化合物薄膜はいずれもスパッタ

リング法で作成された。

第1図に石英ガラス基板上に製膜した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ のX線回折図形を示す。(f)はRFスパッタリング法によるものであり、スパッタガスには混合比3:1のアルゴンと酸素との混合ガスを用い、全圧を $8 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr、基板温度250℃、入力電力300W、ターゲット直径12.5cmであった。第2図にターゲットに用いた $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の粉末X線回折図形を示すが、第1図(f)と第2図を比較すると第1図(f)のスパッタ膜では<100>配向している事が認められる。第1図(g)は第1図(f)とほぼ同様の条件でRFスパッタした場合であるが、この場合には<110>配向している事が認められる。この様にスパッタ条件によって配向方向が変化する例はこれまで報告された事がないが、以下の様な傾向が認められた。すなわち、基板温度200℃にしてRFパワーを100W、200W、300W、400Wと変化させると膜は非晶質から<110>配向膜、<110>と<100>配向膜の混ざった膜、<100>配向膜と変化する。入力電力以外に基板温度、ガ

ス圧などによっても配向膜のでき方は変化するが基板温度を高くし、ガス圧を低くしすぎると $\delta > 0.5$ となりペロブスカイト以外の相が生成される場合があるので基板温度は700℃以下、ガス圧は $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torrの間が望ましい。

$\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ で、x、yの値やMeの種類をかえても $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ の場合とほぼ同様の結果が得られ、また、基板として石英ガラス以外に Al_2O_3 焼結体、 ZrO_2 焼結体、 Ag 、 Au などの金属基板を用いる事も可能である。

この様にして得られた配向膜上に種々のペロブスカイト膜をエピタキシャル成長させた具体的な実施例を以下に述べる。

<実施例1>

<100>配向した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 膜上に $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜をRFスパッタリング法で作製した。ターゲットには20モル% PbOを過剰に加えた粉末を用いた。基板温度600℃、スパッタガスは混合比9:1のアルゴンと酸素の混合ガスを用い、全圧は 2×10^{-2} Torrであった。

得られた膜のX線回折図形では(100)面と(001)面からの反射のみが観察された。(100)面と(001)面の反射強度をそれぞれ I_{100} 、 I_{001} とし配向度Aを

$$A = I_{001} / (I_{001} + I_{100})$$

で定義すると、A = 96%であった。

なお、比較のためにMgO単結晶上に<100>配向したPt膜を設け、これを基板として $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 膜を生成したところA = 75%であった。

<実施例2>

<100>配向した $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 膜上に $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ 薄膜を実施例1と同じ条件で作成した。得られた膜はA = 93%を示した。

<実施例3>

<110>配向した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 膜上に $\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜をRFスパッタリング法で作成した。基板温度650℃、スパッタガスは混合比3:1のアルゴンと酸素の混合ガスを用い、全圧は 5×10^{-2} Torrであった。得られた膜のX線回折図形はほぼ

完全に(110)面からの反射のみを示した。

発明の効果

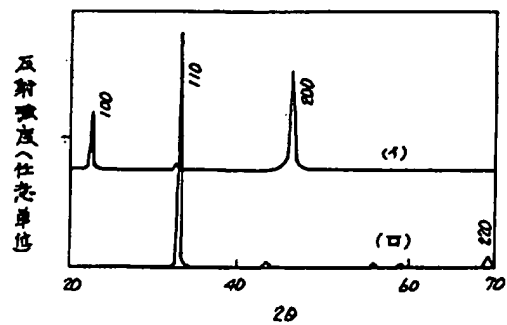
本発明による配向性ペロブスカイト型化合物膜層膜は、非配向性基板上に設けられた配向性の $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{MeO}_{3-\delta}$ 膜上にペロブスカイト型化合物膜を成長せしめられるため、極めて配向性にすぐれ、また、高価な単結晶基板を用いなくとも高性能で安価な圧電素子、焦電形熱検出素子、あるいは光変調素子等に応用する事ができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ のスパッタ膜のX線回折図形を示す図、第2図は $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ の粉末のX線回折図形を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

